

---

1 / 1 DWPI - ©Thomson Derwent

**Accession Nbr :**

1979-47685B [26]

**Title :**

Photopolymerisable compsns. - comprise polymerisable cpd. contg. ethylenically unsatd. double bond and initiator comprising aromatic oxo cpd. and nicotinamide deriv.

**Derwent Classes :**

A60 A89 E14 G06

**Patent Assignee :**

(FUJF) FUJI PHOTO FILM CO LTD


**Nbr of Patents :**

1

**Nbr of Countries :**

1

**Patent Number :**

 JP54060386 A 19790515 DW1979-26 \*

**Priority Details :**

1977JP-0126271 19771020

**IPC s :**

C08F-002/50

**Abstract :**

JP54060386 A

The photopolymerisable compsns. comprise (a) a polymerisable cpd. having  $\geq 1$  ethylenically unsatd. double bond (unsat. carboxylic acids, salts and esters with polyols, oligo- or polyesters having hydroxyl group(s) in the molecule or polyphenols) and (b) a photopolymerisation initiator compsn. comprising a cpd. having  $\geq 1$  oxo-oxygen atom coupled with an aromatic ring and/or a cpd. having  $\geq 1$  oxo-oxygen atom coupled with a carbon atom coupled with a carbon atom in an aromatic ring; and (c) a benzyl-1,4-dihydro-nicotinamide of formula (I) (where R1 is halogen or 1-5C alkyl). The compsns. have increased photopolymerization rate and are thus highly photosensitive.

**Manual Codes :**

CPI: A02-A09 A08-C A08-C09 E07-D04 E10-F02A G06-F03D

**Update Basic :**

1979-26

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

1 / 2 PLUSPAT - ©QUESTEL-ORBIT

PN - JP54060386 U 19790426 [JP54060386U]  
AP - 1977JP-U133682 19771006  
PR - 1977JP-U133682 19771006  
IC - (U) B23C-007/00 B23D-045/04

---

2 / 2 PLUSPAT - ©QUESTEL-ORBIT

PN - JP54060386 A 19790515 [JP54060386]  
TI - (A) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION  
PA - (A) FUJI PHOTO FILM CO LTD  
PA0 - (A) FUJI PHOTO FILM CO LTD  
IN - (A) KONDOU SHIYUNICHI; MATSUFUJI AKIHIRO; UMEHARA AKIRA  
AP - 1977JP-0126271 19771020  
PR - 1977JP-0126271 19771020  
IC - (A) C08F-002/50  
AB - (JP54060386)

PURPOSE: To prepare a photopolymerizable composition having increased photopolymerization, sensitivity by using an oxo oxygen compound together with a nicotinic amide derivative as photopolymerization initiators.

CONSTITUTION: A photopolymerizable composition comprising (A) a polymerizable compound having one or more ethylenic unsaturated double bonds, and (B) a photopolymerization initiator system consisting of (a) a compound having an aromatic ring bonded to one or more oxo oxygen atoms, or a compound having an aromatic ring bonded to one or more oxo oxygen atoms through carbon atoms, e.g. benzanthrone, 1,2-benzanthraquinone, etc., and (b) 1-(unsubstituted or substituted) benzyl-1, 4-dihydronicotinic amide expressed by the formula (R' is halogen or 1-5C alkyl)

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—60386

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 F 2/50

識別記号 ⑬日本分類  
26(3) B 0  
26(3) A 221

庁内整理番号 ⑭公開  
6358—4 J

昭和54年(1979)5月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮光重合性組成物

朝霞市大字溝沼105番地 富士  
写真フィルム株式会社内

⑯特 願 昭52—126271

⑰発 明 者 梅原明

⑱出 願 昭52(1977)10月20日

朝霞市大字溝沼105番地 富士  
写真フィルム株式会社内

⑲発 明 者 近藤俊一  
朝霞市大字溝沼105番地 富士  
写真フィルム株式会社内  
同 松藤明博

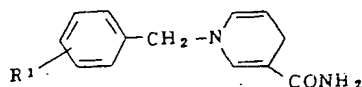
⑳出 願 人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

㉑代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 光重合性組成物
2. 特許請求の範囲

①エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する重合可能な化合物、および②光重合開始剤を必須の構成成分とする光重合性組成物において、該光重合開始剤が(a)芳香族に結合したオキソ酸素原子を少なくとも1個有する化合物および芳香族の炭素原子に結合している炭素原子に結合したオキソ酸素原子を少なくとも1個有する化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種と、(b)一般式(I)で表わされるノ—(無置換又は置換)ベンジル—ノ、 $\alpha$ —ジヒドロニコチンアミドとの組合せであることを特徴とする光重合性組成物。



(I) 上式においてR<sup>1</sup>はハロゲン原子または炭素原子数1から3までのアルキル基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光重合性組成物に関するものであり、さらに詳しくは、光重合開始剤に特徴を有する光重合性組成物に関するものである。

従来、塗料、印刷インク、接着剤などの組成物の成分として放射線照射により硬化しうる不飽和化合物を用い、かかる組成物に可視光線、紫外線、X線等の電磁波や電子線、中性子線、 $\alpha$ 線等の粒子線を作用させると組成物中の上記化合物は重合して硬化し、さらにかかる作用を重合開始剤組成物の存在下に為さしめるとその重合速度は著しく大きくなることが広く知られている。これらの技術についてはたとえば米国特許第3,551,235号、同第3,551,246号、同第3,551,311号および同第3,558,387号、ベルギー国特許第808,179号、特開昭49-110781号の各公報に記載されているが、かかる技術によつて得られるものは優れたたわみ性、耐化学薬品性、耐摩耗性、光沢、接着性および色相等の特長をもっているが、その反面組成物

の硬化の感度が低いので画像形成における露光に長時間を要するため、細密な画像の場合には操作にわずかな振動があると良好な画質の画像が出現されず、また露光の光源または粒子線源のエネルギー放射量を増大しなければならないためにそれに伴う多大な発熱の放散を考慮する必要があり、さらに熱による組成物の皮膜の变形および変質も生じ易い等の問題があった。

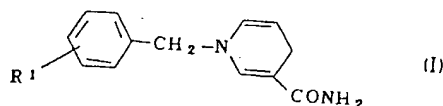
本発明者は、光重合性組成物の感度を増大させることにより上記のような諸問題を解決すべく精意研究を重ねていたが、ある特定の組成の光重合開始剤がエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物の光重合速度を著しく増大させることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明の目的は光重合性組成物（いわゆる感光性樹脂（フोटポリマー）のタイプ）に用いる高感度の光重合開始剤および光重合開始剤系を提供することである。

本発明のさらに他の目的は広く一般にエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物を

特開昭54-60386(公)  
む光重合性組成物の光重合速度を増大させる光重合開始剤および光重合開始剤系を提供することである。

本発明は、①エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する重合可能な化合物、および②光重合開始剤を必須の構成成分とする光重合性組成物において、該光重合開始剤が(a)芳香環に結合したオキソ酸素原子を少なくとも1個有する化合物および芳香環の炭素原子に結合している炭素原子に結合したオキソ酸素原子を少なくとも1個有する化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種と、(b)一般式(I)で表わされるノ（無置換又は置換）ベンジル-ノ、 $\alpha$ -ジヒドロニコチンアミドとの組合せであることを特徴とする光重合性組成物である。



(上式においてR1はハロゲン原子または炭素原子

数ノから5までのアルキル基を表わす。)

本発明の光重合性組成物におけるエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する重合可能な化合物（以下、エチレン性化合物という。）とは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合をもつ化合物であつて、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体および他のオリゴマー、ならびに分子内にエステル結合を2個以上含むオリゴエステルモノマーおよびポリエステルモノマー、それらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。それらの例としては不飽和カルボン酸およびその塩、その脂肪族ポリオール化合物、分子内にヒドロキシル基を有するオリゴエステル類（またはポリエステル類）又は多価フェノール類とのエステル等があげられる。（ポリオール化合物としては、前述のポリオール化合物と二塩基酸とのオリゴエステル、ポリエステル等のオリゴマー、ポリマーを含む。）

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、

メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、インクロン酸、マレイン酸がある。不飽和カルボン酸の塩としては、前述の酸のナトリウム塩およびカリウム塩がある。

前述の脂肪族ポリオール化合物および多価フェノール類としてはエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、プロピレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール類、およびそれらの多量体、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール、トリペンタエリトリール、他の多量体ペンタエリトリール、ソルビトリール、d-マンニトリール等の糖類、ジヒドロキシマレイン酸等のジヒドロキシカルボン酸類、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等の多価フェノール類などがある。脂肪族ポリオール化合物

と不飽和カルボン酸とのエステルと具体例としてはアクリル酸エステルとして、シアクリル酸エチレングリコールエステル、トリアクリル酸トリエチレングリコールエステル、シアクリル酸ノ、3-ブタンジオールエステル、シアクリル酸テトラメチレングリコールエステル、シアクリル酸プロピレングリコールエステル、トリアクリル酸トリメチロールプロパンエステル、トリアクリル酸トリメチロールエタンエステル、シアクリル酸テトラエチレングリコールエステル、シアクリル酸ペンタエリトリールエステル、トリアクリル酸ペンタエリトリールエステル、テトラアクリル酸ペンタエリトリールエステル、シアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、トリアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、テトラアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、ペンタアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、ヘキサアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、オクタアクリル酸トリペンタエリトリールエステル、テトラアクリル酸ジペンタエリトリール

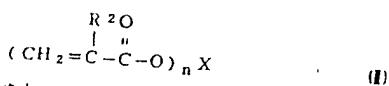
エステル、ペンタアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、ヘキサアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、オクタアクリル酸トリペンタエリトリールエステル、トリアクリル酸ソルビトールエステル、テトラアクリル酸ソルビトールエステル、ペンタアクリル酸ソルビトールエステル、ヘキサアクリル酸ソルビトールエステル、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。メタクリル酸エステルとして、ジメタクリル酸テトラメチレングリコールエステル、ジメタクリル酸トリエチレングリコールエステル、トリメタクリル酸トリメチロールプロパンエステル、トリメタクリル酸トリメチロールエタンエステル、ジメタクリル酸ペンタエリトリールエステル、トリメタクリル酸ペンタエリトリールエステル、ジメタクリル酸ジペンタエリトリールエステル、ジメタクリル酸ペンタエリトリールエステル、トリメタクリル酸ペンタエリトリールエステル、ジメタクリル酸ジペンタエリトリールエステル、テトラメタクリル酸ジペンタエリトリールエ

テル、オクタメタクリル酸トリペンタエリトリールエステル、ジメタクリル酸エチレングリコールエステル、ジメタクリル酸ノ、3-ブタンジオールエステル、ジメタクリル酸テトラメチレングリコールエステル、テトラメタクリル酸ソルビトールエステル等がある。イタコン酸エステルとしてはジイタコン酸エチレングリコールエステル、ジイタコン酸プロピレングリコールエステル、ジイタコン酸ノ、3-ブタンジオールエステル、ジイタコン酸ノ、4-ブタンジオールエステル、ジイタコン酸テトラメチレングリコールエステル、ジイタコン酸ペンタエリトリールエステル、トリイタコン酸ジペンタエリトリールエステル、ペンタイタコン酸ジペンタエリトリールエステル、ヘキサイタコン酸ジペンタエリトリールエステル、テトライタコン酸ソルビトールエステル等がある。クロトン酸エステルとしてはジクロトン酸エチレングリコールエステル、ジクロトン酸プロピレングリコールエステル、ジクロトン酸テトラメチレングリコールエステル、ジクロトン酸

ペンタエリトリールエステル、テトラクロトン酸ソルビトールエステル等がある。イソクロトン酸エステルとして、ジイソクロトン酸エチレングリコールエステル、ジイソクロトン酸ペンタエリトリールエステル、テトライソクロトン酸ソルビトールエステル等がある。マレイン酸エステルとして、ジマレイン酸エチレングリコールエステル、ジマレイン酸トリエチレングリコールエステル、ジマレイン酸ペンタエリトリールエステル、テトラマレイン酸ソルビトールエステル等がある。さらに前述のエステルの混合物もあげることができる。

分子内にヒドロキシル基を有するオリゴエステル類(またはポリエステル類)と不飽和カルボン酸のエステルとしては、オリゴエステルアクリレートおよびオリゴエステルメタアクリレート(以下、両者をあわせてオリゴエステル(メタ)アクリレートという。)がある。オリゴエステル(メタ)アクリレートとは、アクリル酸又はメタクリル酸、多価カルボン酸およびポリオールのエステ

ル反応によつて得られる反応生成物で推定される構造式は一般式(II)



で表わされる化合物であり、ここでR<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基を表わし、Xはポリオールと多価カルボン酸から成る、少くとも1つのエステル結合を含むエステル残基を表わし、nは1から6までの整数である。

エステル残基Xを構成するポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリトリール、ソルビールなどのポリオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、デカエチレングリコール、テトラデカエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリ

ールの一方が又は両方が2分子以上含まれているものが含まれる。即ちエステル結合がX中に少くとも一つ含まれていなければならないものも使用できる。また、X中に水酸基がのこつているもの、或いはこれが一価カルボン酸とエステルを形成しているか又はメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基で置換されているものも含まれる。またX中にカルボン酸がのこつているものでもよい。一般式(II)中のnの数及びX中に含まれるエステル結合の数はふつう1~6個の範囲である。nの値が2以上の時、一つのポリエステル(メタ)アクリレート分子中に、アクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかのみを含むものを用いてもよいが、また、一つの分子中にアクリロイル基とメタクリロイル基を任意の割合で含むものでもよい。オリゴエステル(メタ)アクリレートの具体例とその推定構造式は、エステル残基を構成する多価アルコール及び多塩基酸の種類及び、一分子中の重合性官能基の数nとともに特開昭51-7324号明細書にポリエステル(メタ)アクリレートと

特開昭54-60336(4)  
ール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテル型がある。

一方、エステル残基Xを構成する多価カルボン酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、テトラプロムフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、レゾルレノールジ酢酸、ビスフェノールAジ酢酸等の芳香族多価カルボン酸、マレイン酸、フマル酸、ハイミツク酸、イタコン酸等の不飽和脂肪族多価カルボン酸、マロン酸、コハク酸、グリタール酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の飽和脂肪族多価カルボン酸などがある。

エステル残基Xは、上記の如きポリオールと多価カルボン酸のそれぞれ一種類づつから構成されているもの、及びそれらの一方が又は両方が二種以上のものから構成されているものが含まれる。またポリオールと多価カルボン酸がエステル残基X中に、1分子づつ含まれているもの、及びそれ

して記載されている化合物をあげることができる。そのほかに特開昭47-9476号(米国特許第3,732,107号に対応する。)明細書に記載されている不飽和エステル類等をもあげることができる。

次に本発明の光重合性組成物において著しい特徴をなす光重合開始剤について説明する。成分(II)の芳香族に結合したオキシ酸基原子を少なくとも1個有する化合物および芳香族の炭素原子に結合したオキシ酸基原子を少なくとも1個有する化合物からなる群(以下、芳香族系カルボニル化合物という。)としては、芳香族アシロイン類、芳香族アシロインエーテル類、芳香族ケトン類、多環縮合型キノン類を用いることができる。芳香族アシロイン類の具体例としては、ベンゾイン、オートルオイン、p-ートルオイン、アニリイン、フロインをあげることができる。芳香族アシロインエーテル類の具体例としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインsec-ブチ



ルエーテル、*o*-トルオインメチルエーテル、*p*-トルオインメチルエーテルをあげることができる。芳香族ケトン類としては、ベンゾフェノン、フェニルトリルケトン、*o*-クロロベンゾフェノン、*o*-クロロアセトフェノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンジル、*o*、*o'*-ジメチルベンジル、ミヒラーケトン、ビス(*p*-アミノフェニル)ケトン、フェニルβ-ナフチルケトン、フルオレノン、アントロン、ベンズアントロン、*10*、*10'*-ビアントロン、ベンゾフェノンオキレド(キサントン)、ベンゾフェノンスルフィド(チオキサントン)をあげることができる。多環縮合型キノロン類としては、アントラキノ、*1*-ヒドロキシアントラキノ、*1*-メチルアントラキノ、*2*-メチルアントラキノ、*2*-エチルアントラキノ、*2*-tert-ブチルアントラキノ、*1*-クロロアントラキノ、*1*-ブromoアントラキノ、*2*-クロロアントラキノ、フェナントラキノ、*1*-メチルフェナントラキノ、*4*-エチルフェナントラキノ、*2*-クロロ

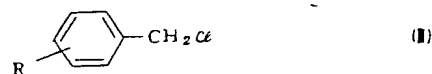
フェナントラキノ、*3*-ブromoフェナントラキノ、*2*、*4*-ジメチルフェナントラキノ、*2*、*4*-tert-ブチルフェナントラキノ、*1*、*2*-ベンズアントラキノをあげることができる。

これらの芳香族系カルボニル化合物のうちでは、感光度の増大、入手のしやすさ、光重合性組成物との相溶性や経時安定性、形成された画像の強固さ等の観点から、ベンズアントロン、*1*、*2*-ベンズアントラキノおよびフルオレノンが好ましい。

光重合開始剤の成分(ii)は一般式(i)で表わされる*1*-(無置換又は置換)ベンジル-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミドである。一般式(i)において、置換基Rは、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基の炭素原子数1~3のアルキル基または水素原子を表わす。なお、一般式(i)により表わされる化合物のベンジル基には、置換基Rの他に置換基R<sup>0</sup>(その具体例はRの場合と同じである。)を有してもよい。

一般式(i)で表わされる化合物の具体例としては、*1*-(ベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド(融点122~124°C)、*1*-(*4*-クロロベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド(融点130~131°C)、*1*-(*2*-クロロベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド(融点139~141°C)、*1*-(*2*、*4*-ジクロロベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド、*1*-(*4*-ブromoベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド、*1*-(*2*-メチルベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド(CAS Registry No. [56133-31-4])、*1*-(*4*-メチルベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド(CAS Registry No. [56133-29-0])、*1*-(*4*-エチルベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド(融点117~119°C)、*1*-(*4*-プロピルベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド(融点132~134°C)、*1*-(*4*-ブチルベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド、*1*-(*4*-ペンチルベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド、*1*-(*4*-イソプロピルベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミド、*1*-(*4*-イソアミルベンジル)-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミドをあげることができる。

一般式(i)で表わされる*1*-(無置換又は置換)ベンジル-*1*、*4*-ジヒドロニコチンアミドは一般式(ii)で表わされる(無置換又は置換)ベンジル



(Rは前述のRと同じ意味を表わす。)

クロリドとニコチンアミドから架橋、中島、大河原の「工業化学雑誌」第7/巻第160頁以降(1968年)に記載されている方法により合成することができるほか、J.F. Biellman, H. J. Callotの「Bull. Soc. Chim. Fr.」誌第1968巻(3)、第1/54~1/59頁に記載の方法およびD. Mauzerall, F.H. Westheimerの「J. Am. Chem. Soc.」誌第77巻第

2261~2264頁(1955年)に記載の方法により合成することができる。

本発明の光重合性組成物中に含有される光重合開始剤の量は、エチレン性化合物に対する重量パーセントで約0.01%から約20%までの広い範囲をとることが可能であり、好ましくは同じく約0.1%から約10%までである。光重合開始剤の成分重量の比(a):(b)は約30:1から約1:30までの範囲で好ましくは約10:1から1:10までの範囲である。

前述のエチレン性化合物と光重合開始剤とを含有する本発明の光重合性組成物にはさらに公知の皮膜形成能を有する高分子物質(バインダー)、熱重合防止剤、可塑剤、着色剤、表面平滑剤などの添加剤を必要に応じて含有させることができる。

特に後述するとき剥離現象を行なうための感光材料、あるいは液体による現像を行なうための感光材料のごとく、感光材料上にレジスト(肉厚の)画像をつくる目的には皮膜形成能を有する高分子物質(バインダー)を併用することができる。

ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また露光後の硬化部分の皮膜の強度をあげるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロヒドリンのポリエーテルなども有用である。これらの有機高分子重合体は全組成中に任意な量を混和させることができるが、90重量%を超えることは形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。また剥離現象時に用いられる線状有機高分子重合体は塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどの塩素化ポリオレフィン(塩素含有量約60~約75重量%)、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル(アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基など)、アクリル酸アルキルエステル(アルキル基は同上)とアクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、ブタジエン等のモノマーの少くとも一種との共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、

特開昭54-60386(6)  
そして重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と相溶性のある有機高分子重合体である限り、バインダーとしてどれを使用してもさしつかえないが、望ましくは剥離現象、水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする様な高分子重合体を選択すべきである。有機高分子重合体は中なる該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく現像液として用いられる水、弱アルカリ水、あるいは有機溶剤の種類に応じてそれに親和性があるものを選んで使用される。たとえば水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。この様な有機高分子重合体としては側鎖にカルボキシル基を有する付加重合体、たとえばメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、マレイン酸共重合体、クロトン酸共重合体等があり、又同様に側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他水酸基を有する付加重合体には環状酸無水物を付加させたもの等が有用である。この他に水溶性有機高分子重合体として

ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルと塩化ビニルの共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルとスチレンの共重合体、アクリロニトリルとブタジエン及びスチレンとの共重合体、ポリビニルアルキルエーテル(アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基等)、ポリメチルビニルケトン、ポリエチルビニルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリアミド(6-ナイロン、6,6-ナイロン等)、ポリ-1,3-ブタジエン、ポリイソプレン、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、塩化ゴム、ポリクロロプレン、塩化ゴム、エチルセルロース、アセチルセルロース、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、スチレン-ブタジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなどのホモポリマー又は共重合体がある。共重合体の

重合、その成分モノマーの含有比は、広範囲の値をとりうるが、一般には、少量モノマー成分がモル比で10%以上50%以下の範囲のものが好適である。またこれら以外の熱可塑性の高分子物質であつても、前記の条件を満たすものであれば、本発明に用いることができる。

上記のポリマーのうち、本発明の光重合性組成物とともに好適に用いられるものとしては、塩素化ポリエチレン（塩素含有量約60～約75重量%）、塩素化ポリプロピレン（塩素含有量約60～約75重量%）、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合物（塩化ビニルのモル含量率20～80%）、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合物（アクリロニトリルのモル含量率10～30%）、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合物（アクリロニトリルのモル含量率10～30%）、ポリステレン、ポリビニルブタール、ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、エチルセルロース、アセチルセルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共

重合物、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、塩化ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなどである。

これらのポリマーは、単独で用いてもよいが、光重合性組成物の溶媒（塗布液）の調合から、塗布、乾燥に至る製造工程中に脱混合を起さない程度に良いポリマーを、適当な比で二種以上混合して用いることができる。

熱重合防止剤の具体例としては、例えばパラメトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル又はアリール置換ヒドロキノン、1-ブチルカテコール、ピロガロール、塩化第一銅、フェノチアジン、クロラニール、ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフトール、2,6-ジ-1-ブチル-p-クレゾール、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トリルイジン、メチレンブルー、有機酸銅（例えば酢酸銅など）などがある。これらの熱重合防止剤は前述のエチレン性化合物100重量部に対して0.001重量部から5重量部の範囲で含有させるのが好ましい。熱重合防止剤は本発明の組成物

の露光前の経時安定性を向上させる目的で含有させることができるのである。

着色剤としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料などの顔料や、メチレンブルー、クリスタルバイオレット、ローダミンB、フクシン、オーラミン、アゾ系染料、アントラキノン系染料などの染料があるが、使用される着色剤が光重合開始剤の吸収波長の光を吸収しないものが好ましい。かかる着色剤は、バインダーとエチレン性化合物の合計量100重量部に対して顔料の場合は0.1重量部から30重量部、染料の場合は0.01重量部から10重量部、好ましくは0.1重量部から3重量部の範囲で含有させるのが好ましい。上述の着色剤を含有させる場合には、着色剤の補助物質としてステアリン酸ジクロロメチルおよびその他の塩素化脂肪族などを用いることが好ましく、その量は、着色剤1重量部に対して0.005重量部から0.5重量部までの範囲で用いることができる。しかし光重合性組成物中に可塑剤が含有

される場合には着色剤の補助物質は不要である。可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステルなどのグリコールエステル類、トリクレジルホスフェート、トリフェニルフォスヘートなどのホスフェート類、ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアセレート、ジブチルマレエートなどの脂肪族二塩基酸エステル類、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチルなどがある。



した支持体を用いることもできる。さらにまたガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、種々の金属繊維、金属ワイヤ等、補強剤を混入して強度を増大させたプラスチック支持体を用いることもできる。

支持体はその表面に必要に応じて結合を容易にする為に必要な他の塗布層或いはハレーション防止層、紫外線吸収層、可視光線吸収層を設けても良い。

又、本発明の組成物は酸素による感度の低下を防止する意味から、米国特許第3060026号明細書中に記載されている如き真空焼成を用いて露光を行なうか、除去することのできる透明カバーを設けるか、或いは特公昭40-17828号公報に記載されているように感光層の上に酸素の透過性の小さい被覆層を設けることができる。

本発明の光重合性組成物が光重合し硬化・乾燥する速度を決定する要因には、支持体、とくにその表面の性質、組成物中の特定成分、光重合開始剤の全光重合性組成物中の含有量、光重合性組成

物の層の厚さ、光源の性質（照射スペクトルの特性）、強度、酸素の有無ならびに周囲の気温等が含まれる。光の照射は、各種方法の中の任意の一つあるいはそれらを組合わせて行なつてもよい。例えば組成物は、それが有効な露光量を与える限り、どんな光源と型のものから得られる活性光線に曝露されてもよい。というのは本発明の光重合性組成物は一般にその波長が約180nmから約500nmまでの範囲の紫外光および可視光の領域において最大感度を示すからである。しかし本発明の組成物は真空紫外線、X線、γ線の範囲の短波長の電磁波および電子線、中性子線およびα線等の粒子線にも感度を有しているの、それらも画像露光に利用することができる。紫外線および可視光線領域の適当な光源の例としては、カーボンアークランプ、水銀蒸気ランプ、キセノンランプ、蛍光ランプ、アルゴングロー放電管、写真用フラッドランプおよびウアン・デ・グラーフ加速管などがある。

光照射時間は、有効な光量を与えるに充分な程

度でなくてはならない。光照射は任意の有利な温度で行なつてもよいが、実用上の理由から室温すなわち10℃から40℃までの範囲で行なうのが最良である。光によつて硬化された本発明の組成物は乾燥しており弾力があり、耐摩耗性及び耐化学薬品性を示し、またすぐれたインク受容性、親水-疎水平衡、しみ解消性、初期ローラーアップ性等を有し、特にあらかじめ感光性を付与した平版印刷用の刷版材料およびフォトレジスト等の用途に適性を持つている。本組成物はまた印刷インク；金属箔、フィルム、紙類、樹脂類等の接着剤；金属、プラスチック、紙、木材、金属箔、樹脂、ガラス、厚紙、製面用厚紙等に用いる光硬化剤の塗料ならびに道路、駐車場および空港等の標識その他に用いることができることはいふまでもない。

本発明の組成物を例えば印刷インクのビヒクルとして使用する時は、既知量の染料で着色すると同時に各種公知の有機顔料、例えば、モリブデートオレンジ、チタン白、クロムイエロー、フタロ

シエンブルーおよびカーボンブラック等で着色することができる。またビヒクルの使用可能量は、組成物全重量の約20%から99.9%までの範囲、着色剤の重量は約0.1%から50%までの範囲で用いることができる。印刷材料には、紙、粘土被覆紙および製版用厚紙も含まれる。

本発明の組成物はさらに天然繊維および合成繊維の繊維類の処理に適しており、例えば布地印刷インク用ビヒクル、あるいは防水性、耐油性、耐汚れ性、耐折り目性等を与えるための繊維類の特殊処理に用いるビヒクルの中に使用することができる。

本発明の光重合性組成物を接着剤として使う場合は、接着される基質の少なくとも一つは、紫外光または可視光に対して半透明でなくてはならない。本発明の組成物を用いて基質を接着してえられる接合物の代表的な例としては、重合体を被覆したセロファン、たとえばポリプロピレンを被覆したセロファンなど、アルミニウムまたは銅などの金属にポリエチレンテレフタレートフィルムを

被覆したもの、アルミニウムにポリプロピレンを被覆したものなどがある。

本発明の光硬化可能な組成物は金属、ガラスおよびプラスチックの表面にローラー方式およびスプレー方式で塗装または印刷するための塗料として用いることができる。またガラス、ポリエステルフィルムおよびビニルポリマーフィルム、重合体被覆セロファン、例えば使い捨てのコップやびんに用いた処理または未処理ポリエチレン、処理及び未処理ポリプロピレン等には、着色塗装方式を使用してもよい。塗装してもよいような金属の例にも、サイジングを施したまたは施さないブリキも含まれる。

本発明の光硬化可能な光重合性組成物から調製される感光性画像形成材料は、本発明の組成物からなる層を感光性要素としてシート状またはプレート状の支持体の表面上に有する材料である。

本発明の組成物を用いた感光性画像形成材料のひとつの形態として、支持体の表面に本発明の組成物の層を設け、さらにその上に透明なプラスチ

画像露光が完了する。次に組成物の層の露光しなかつた部分を、例えば重合体を溶解せずにエチレン性化合物（モノマーまたはプレポリマー）のみを溶解するような溶媒を使用すること、またはいわゆる剝離現象により除去する。感光性画像複製材料中に用いる場合には、光硬化可能な組成物の溶媒除去（乾燥）後の厚さは、 $2\mu\text{m}$ から $150\mu\text{m}$ まで、好ましくは $3\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ までの範囲である。たわみ性は層の厚さが厚くなればなるほど減少し、耐摩耗性は、層の厚さが薄ければ薄いほど減少する。

印刷インク、塗料組成物および接着剤として使用する場合は、本発明の組成物は揮発性溶剤なしで使用することができる。その場合には公知の含油樹脂性および溶剤型のインク又は塗料よりすぐれた長所を幾つか持つている。

本発明の光重合性組成物は、容易に入手できる化合物を組合せた光重合開始剤を用いたことにより増大した光重合速度を有する、すなわち高感度であるという効果を有するものであり、また前述

特開昭54-60336(10)  
ックフィルムを設けた構成のものがある。この構成の材料においては、後述する画像露光の直前に透明プラスチックフィルムを剝離して用いることができるし、また透明プラスチックフィルムを存在させたまま透明プラスチックフィルムを通して、あるいは支持体が透明な場合には支持体を通して、画像露光し、しかる後に透明プラスチックフィルムを剝離することにより露光されて硬化した部分の層を支持体の上に残留させ、露光されずに硬化されなかつた部分の層を透明プラスチックフィルムの上に残留させる（あるいは、露光されて硬化した部分の層を透明プラスチックフィルムの上に残留させ、露光されずに硬化されなかつた部分の層を支持体上に残留させる。）、いわゆる剝離現象する型の材料として特に有利に用いることができる。

本発明の組成物を用いた感光性画像形成材料は、光照射された部分における付加重合反応が所望の厚さに達して完了するまで、その光重合可能な組成物の層の特定の部分を光に曝露することにより

の光重合開始剤にエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物一般に対して大きい光重合速度を与えることができるので、広い応用範囲を有するものである。

以下、実施例および比較例に基づいて本発明およびその効果を具体的に説明する。

実施例1～10ならびに比較例1および2

#### (1) 感光材料の調製

光重合性組成物（溶液）の組成は表1のとおりであつた。なお、数値は重量部を表わし、「-」は用いながつたことを示す。

第1表の成分を容器に入れて3時間攪拌して溶解させたのち、得られた溶液をスピナー（回転塗布機）でアルミニウム板上に塗布し、これを温度 $80^{\circ}\text{C}$ で10分間乾燥して感光層（光重合性組成物の層）を形成させた。感光層の乾燥後の厚さは約 $10\mu\text{m}$ であつた。

#### (2) 感光材料の感度の測定

感光材料の感光層上に光学密度比 $\sqrt{2}$ の光学線（光学密度段数は0～1.5段である。）を減圧し

て露光させて置き、光源（水銀灯、出力2kW）から50cmの距離において15秒露光したのち、感光版を1.1.ノートリクロエタンで30秒間処理して現像した。現出した画像の対応する光字模の最高段数を原料の感度として採用し、その数値を第1表に記載した。段数が高いほど感度も高いことを意味する。

なお、光重合性組成物のバインダーは次のものを用いた。

塩素化ポリエチレン：40重量部トルエン溶液の25℃における粘度が約90cPで、塩素含有率が約66重量%の高分子化合物。

ポリメタアクリル酸メチル：メチルエチルケトン溶液の30℃における極限粘度

〔 $\eta$ 〕30℃メチルエチルケトンが0.282の高分子化合物。

第1表で、Bは実施例、Cは比較例を表わす。

第1表  
光重合性組成物（溶液）の組成（重量部）

光重合性組成物	C1	C2	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
エチレン性化合物	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
トリメタクリレート	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
成分 (a)	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—
成分 (b)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
塩素化	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリエチレン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリメタクリル酸メチル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
バインダー	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
溶媒	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
度	2	0	4	9	5	14	6	13	11	12	7	7

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**